

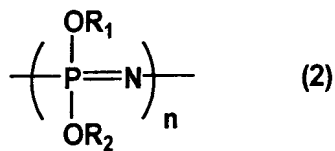
09/914141

Japanese Patent Application Laid-Open No. 46400/1976

(JP51-46400A)

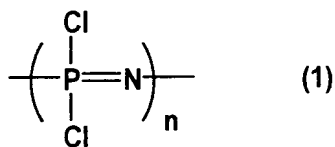
What is claimed is:

1. A method of producing a flame retardant for a polyester shown by the following formula (2) :



wherein each $-\text{OR}_1$ and $-\text{OR}_2$ is a residue of monohydroxy compound having 1 to 7 carbon atoms which is substituted (inclusive of halogen-substituted) or non-substituted, and n is a value representing an average polymerization degree and is an integer of 3 or more,

which is characterized in adding 2.04 to 3.00 mol of one or more species of monohydroxy compounds having 1 to 7 carbon atoms, which are substituted (inclusive of halogen-substituted) or non-substituted, relative to one unit of a compound having an unit skeleton shown by the following formula (1) :



wherein n is a value representing an average polymerization degree and is an integer of 3 or more,

further adding equimolar amount of an alkali metal or a hydroxide of an alkali metal relative to the monohydroxy compound.



① 日本国特許庁

公開特許公報

⑪ 特開昭 51-46400

⑬ 公開日 昭51. (1976) 4.20

⑭ 特願昭 49-120055

⑮ 出願日 昭49. (1974) 10.18

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

66.84 44
66P2 48
7364 48

⑤ 日本分類

2649M2
2649A261.4
2649D2

⑤ Int.Cl²

C08G 7P/02

特 許 願 (仮記号なし)

昭和49年10月18日

特許庁長官 審 議 英 雄 殿

1. 発明の名称

ポリエステル用難燃化剤の製造法

2. 発 明 者

岡山県倉敷市玉島乙島871の4

山 沢 敏 幸

(ほか4名)

3. 特許出願人

倉敷市西津1621番地
(108) 株式会社 ク ラ レ
代表取締役 仙 石 要

4. 代 理 人

東京都中央区日本橋3丁目10番5号
総力ビル 株式会社 ク ラ レ 内
電話 東京 03 (271) 1321 (代表)
(6747) カ 屋 士 本 多 堅



49-120055

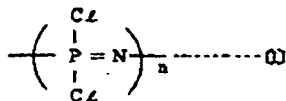
明 細 書

1. 発 明 の 名 称

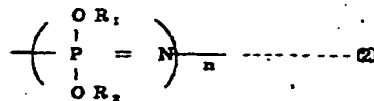
ポリエステル用難燃化剤の製造法

2. 特 許 請 求 の 範 囲

下記一般式(1)で示される単位骨格を有する化合物に対し、該化合物の一単位当り2.04 ~ 8.00 モルのハロゲン置換を含む置換もしくは非置換の炭素原子数1~7のモノヒドロキシ化合物群の1種もしくは多種を添加し、さらに当該モノヒドロキシ化合物に対して等モルのアルカリ金属またはアルカリ金属水酸化物を加えることを特徴とする下記一般式(2)で示されるポリエステル用難燃化剤の製造法。



(式中nは平均重合度を示す値で8以上の正数である。)



(式中-OR₁、-OR₂はハロゲン置換を含む置換もしくは非置換の炭素原子数1~7のモノヒドロキシ化合物の残基であり、nは平均重合度を示す値で8以上の正数である。)

3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

本発明はポリエステル用難燃化剤の製造法に関するものである。詳しくは、熱可塑性芳香族ポリエステルに配合することにより基本となるポリエステルの物性低下のきわめて少ない、しかも良好な難燃性を付与することのできる難燃化剤を高い収率で製造する方法に関するものである。

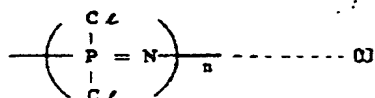
ポリエチレンテレフタレートで代表される熱可塑性芳香族ポリエステルは、力学的性質がすぐれているため繊維、フィルムあるいは他の成型物として各方面で広範にかつ多量に使用されているが、その構成元素が炭素、水素、酸素で

五年、人口の都市集中化、ビルの高層化に伴ない火災時の大被害が頻発しておりとくにカーテン、カーベツト、どんちようなどのインテリア製品、工事用シート類などの産業資材製品、あるいはふとん、ねまきなどの寝具製品に対して難燃化の要請が強いのが現状である。そこでこれらの用途に対して多量の製品を提供している芳香族ポリエステルについても年々難燃化の要求が高まっているのである。

ポリエステル中にリン、ヘロゲンなどの元素を有する化合物を含有させれば燃焼しにくくなることは古くから知られているが、現在のところ実用化されているのはそれらの化合物をポリエステル製品の表面に付着させるいわゆる後加工方式によるものがほとんどであつて、難燃化という所期の目的を達することはできても、風合を著しく低下せしめたり、洗濯、ドライクリ

鹽造化効果を發揮し、しかもポリエステルの良い
好な力学的性能をほとんど低下せしめない難鹽
造化剤を収率よく製造する方法を開発すべく多年
にわたり鋭意研究を進めてきた結果、本発明に
到つたものである。

すなわち本発明は、下記一般式(Ⅱ)で示される単位骨格を有する化合物に対し、該化合物の一単位当たり2.04～8.00モルのハロゲン置換を含む置換もしくは非置換の炭素原子数1～7のモノヒドロキシ化合物群の1種もしくは多種を添加し、さらに当該モノヒドロキシ化合物に対して等モルのアルカリ金属またはアルカリ金属水酸化物を加えることを特徴とする下記一般式(Ⅱ)で示されるポリエスナル用酸化剤の製造法に関するものである。



(式中 n は平均重合度を示す値で 8 以上の正数である。)

この問題を解決するためにポリエスタルの合成反応が完了する以前にあるいは完了後成型を行なう以前に、ポリエスタル中にリンやハロゲンの化合物いわゆる難燃化剤を配合するいわゆる練込法が注目されてきており、近年その難燃化剤の製造法について種々の提案がなされてきている。しかし、これらの方法により製造された難燃化剤を熱可塑性芳香族ポリエスタルに適用した場合、基本となるポリエスタルの良好な力学的特性を著しく低下せしめたり、ポリエスタルの白度を著しく低下せしめたりするものが多く、あるいは成型加工時、使用時に脱落してしまうなどの欠点があり、いまだ熱可塑性芳香族ポリエスタルに好適に使用できる難燃化剤の製造方法は確立されていないのである。

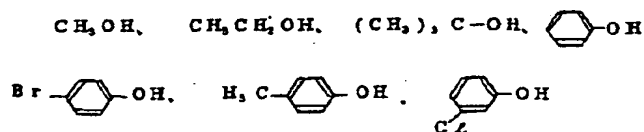
本発明者らはこのような情勢にかんがみ、熱可塑性芳香族ポリエステルに適用してすぐれた

$$\left(\begin{array}{c} \text{OR}_1 \\ | \\ \text{P} = \text{N} \\ | \\ \text{OR}_2 \end{array} \right)_n \cdots \quad (2)$$

(式中—OR₁、—OR₂ はヘロゲン置換を含む置換もしくは非置換の炭素原子数1～7のモノヒドロキシ化合物の残基であり、 \bar{n} は平均置換度を示す値で8以上の正数である。)

本発明における上記一般式(1)を有する化合物としては、工業的に製造される塩化ホスホニトリルの環状三量体、環状四量体またはそれ以上の大環状物、さらには直鎖状の化合物の単独もしくは任意の混合物が好適に使用される。

また本発明におけるモノヒドロキシ化合物としては、例えばつぎのものがあげられ、これらの一種もしくは多種の組合わせで用いられる。



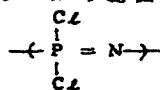
(6)

さらに本発明でいうアルカリ金属またはアルカリ金属水酸化物としては、金属ナトリウム、金属カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどがあるが、ヒドロキシ化合物と反応してアルコラート、フェノラートとなる他種の金属塩などもまた使用可能である。

さて、工業的に化合物を製造するに際しては、未反応物とか、出発原料中にふくまれる不純物や、副反応物とかが、目的とする化合物に随伴して得られるのが常である。これらの不純物を沈澱、溶剤による再結晶、口過分離などの方法により除去、分離、精製したのちに、使用されることは日常よく経験するところである。製造された化合物の精製の程度、換言すれば、その純度は該化合物の使用される目的により適宜決定され使用されるものである。そこでは、目的に合致する精製度を育せしめるに必要な精製工程が大きな意味をもつてくる。すなわち、精製工程を多く必要とする製造法では、精製工程費の増大をまねくだけでなく、精製段階で目的物

の損失をもまねき、収率の低下ひいては製品価格の高騰をももたらすものである。

本発明において使用されるモノヒドロキシ化合物は、上記一般式(1)の化合物の一単位当り2.04～8.00モルの範囲である。ここでいう一単位とは、



のである。2.04モル以下の量、例えば2.00モル未満の量であるならば、化学量論的に未反応物が残る。また、2.00モルを用いれば化学量論的には完全に反応するはずであるにもかかわらず、製造された化合物は目的とする純度には多くの精製工程を必要とし、また収率も良くない。ところが、本発明の方法すなわち2.04モル以上を用いれば目的とする純度に至るに要する精製工程は非常に少なくよく収率も良好である。しかし、8.00モルを超える量を用いた場合にはかえつて未反応のモノヒドロキシ化合物などの分離精製、再製に用いる工程が多くなり、価格の高騰をまねき、好適には

(7)

使用され得ないのである。ここでいう触媒化剤の目的とする純度とは、熱可塑性芳香族ポリエステルに配合して触媒化効果を発揮し、さらに基本となるポリエステルの物性の低下の少ないことを意味する。

本発明の方法により製造された触媒化剤がその触媒化効果を充分に発揮する熱可塑性芳香族ポリエステルとは、芳香族ジカルボン酸またはその低級アルキルエステルを主成分とする酸成分の1種または2種以上とグリコールの1種または2種以上とから合成されるか、あるいは芳香族オキシ酸またはその低級アルキルエステルの1種または2種以上とから合成されるか、もしくは上記両者により合成されるポリエステルである。ここで芳香族ジカルボン酸とはアレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、エチレン-1,2-ビス(P-カルボキシフェニル)酸、P, P'-ビスカルボキシフェニルスルホンなどである。またグリコールとは

(8)

炭素数2～10のポリメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、P-キシリレンジリコール、ペンセン-1,4-ビス(P-オキシエトキシド)などである。芳香族オキシ酸とはP-オキシ安息香酸、P-(P-オキシエトキシ)安息香酸などである。

また上記熱可塑性芳香族ポリエステルは、少量成分として上記の他にイソフタル酸、フタル酸、ジエウ酸、アジピン酸、セバチン酸、6,6'-スルホニルジカプロン酸、ジエチレンジリコール、トリエチレンジリコール、ポリエチレンジリコール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールA、5-スルホイソフタル酸ナトリウム、フェノールスルホン酸ナトリウム、テトラブロモフタル酸、テトラクロロフタル酸、メトキシポリエチレンジリコール、フェノキシポリエチレンジリコール、ペンタエリスリトール、トリメリット酸などが共重合して、あるいはせいで含まれていてもよい。

以下に実施例をあげて本発明のより詳細かつ

(9)

-543-

(10)

第 1 表

具体的な説明を行なうがこれに限定されるものではない。また実施例中使用する「部」はすべて重量部を示す。

実施例 1～5 および 比較例 1～4

ジオキサン 1000 部にフェノールの所定量と水酸化ナトリウムの所定量を溶解し、40℃に保った。これにあらかじめ調整しておいた塩化ホスホニトリル 116 部（一単位）のジオキサン 700 部の溶液を 45℃以下で徐々に滴下した。滴下が終った時点で徐々に昇温し、還流下に 20 時間反応させた。生成した塩化ナトリウムをろ過したのち、溶媒を留去して固体を得た。得られた固体を水洗、抽出、再結晶、活性炭処理などの公知方法で精製し、第 1 表に示すように目的の繊維化剤を得た。

	フェノール		水酸化ナトリウム		収率
	部	モル	部	モル	(%)
比較例 1	180	0.96	76.5	0.96	5
“ 2	188	2.00	80	2.0	40
“ 8	188	2.00	80	2.0	89
実施例 1	197	2.10	84	2.1	78
“ 2	226	2.40	96	2.4	89
“ 8	226	2.40	96	2.4	90
“ 4	226	2.40	96	2.4	98
“ 5	268	2.80	112	2.8	92
比較例 4	876	4.00	160	4.0	91

テレフタル酸ジメチル 250 部、エチレングリコール 240 部、酢酸亜鉛 0.1 部を反応器に仕込み、180℃に加熱撹拌を続け、副生するメチルアルコールを連続的に除去しながら 2 時間反応させたのち、トリメチルホスフェート 0.2 部と酸化チタン 0.7 部および三酸化アンチモン 0.1 部のエチレングリコール液を添加し、徐々に昇温減圧して、27.5℃、0.1～0.8 mmHg 下に 90 分間重合してポリエチレンテレフ

(11)

タレート合成を完了した。

ここで、あらかじめ製造しておいた前記の繊維化剤の所定量を上記配合の完了したポリエスナル溶液の中に、窒素雰囲気下に添加し、20 分間撹拌後、反応器下部の排水口金からそのまゝ溶液紡糸し、延伸熱処理して、繊維性ポリエスナルの繊維を得た。これを乾下丸縮法により縮地として JIS L-1091 号 D 法のコイル法による繊維性試験に付した。

その結果を第 2 表に示す。

(12)

第 2 表

	繊維化剤の配合量 (部)	ポリエスナル中のリン含有量 (重量%)	線維性		色調	繊維性 (コイル法による着火回数)
			dT(g/d)	dE(%)		
参考例	0	0	4.7	26	白色	1
比較例 1	20	1.0	4.0	27	淡黄色	4
“ 2	20	1.0	4.1	28	白色	5
“ 8	20	—	繊維化不能		黒褐色	—
実施例 1	20	1.0	4.8	28	白色	5
“ 2	20	1.0	4.4	26	白色	5
“ 8	40	1.8	4.0	27	白色	6
“ 4	20	1.0	3.9	27	淡黄色	5
“ 5	20	1.0	4.4	28	白色	5
比較例 4	20	1.0	4.2	27	白色	5

特許出願人 株式会社 ク ラ レ

代理人 弁護士 本 多 聖

(13)

—544—

(14)

5. 添付書類の目録

- | | |
|-----------|-----|
| (1) 副 本 | 1 通 |
| (2) 明 細 書 | 1 通 |
| (3) 委 任 状 | 1 通 |

6. 前記以外の発明者

岡山県倉敷市西津 1660

伊 木 慶四郎

岡山県倉敷市西津 1660

水 野 泰 夫

岡山県倉敷市日の出町 2-4-41

平 川 清 司

岡山県倉敷市西津 1662

矢 野 敏